Über

die innere Verdampfungswärme.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

ARTHUR RICHTER

aus **Elsnigk** i/Anh.

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1908.

Referent: Prof. Dr. Weber.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Direktor Dr. H. Schotten

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0049

Einleitung.

Über den Gleichgewichtszustand zwischen einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe hat Clausius[1]) die Anschauung entwickelt, daß der Sättigungsdruck dadurch bedingt sei, daß aus dem Dampfraum eine gleiche Anzahl von Molekeln pro Flächeneinheit in die Flüssigkeit eintrete wie aus derselben austrete. Diese der kinetischen Gastheorie entlehnte Anschauung hat Clausius nur in Worten ausgesprochen, nicht aber in mathematische Form gekleidet. Die strengere Verfolgung dieser Vorstellung, wie sie von G. Jäger[2]), W. Voigt[3]) und C. Dieterici[4]) gegeben ist, führte zu der merkwürdigen Folgerung, daß

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{\frac{\varrho}{R\vartheta}}$$

sein müsse, worin v_2 und v_1, das Volumen des

---

[1]) R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie.

[2]) G. Jäger, Sitzungsber. d. königl. Gesellsch. der Wiss. zu Wien 99 p. 681 u. 861—869. 1890.

[3]) W. Voigt, Göttinger Nachrichten p. 341—364. 1896; p. 19—47 u. p. 261—272. 1897.

[4]) C. Dieterici, Wiedem. Annalen 50 p. 79—87.

gesättigten Dampfes bezw. der Flüssigkeit, R die Gaskonstante, ϑ die absolute Temperatur und ϱ die innere Verdampfungswärme der Substanz bei ϑ bedeutet.

Eine Berechnung der Größe ϱ bei den verschiedenen Temperaturen mit Hülfe obiger Gleichung, welche wir umgekehrt

$$\varrho = R\vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

schreiben können, an der Hand der experimentellen Daten nach Regnault's Beobachtungen, wie sie in Zeuner's Lehrbuch der technischen Thermodynamik aufgeführt sind, führte Dieterici[5]) zu dem Resultat, daß die so berechneten ϱ Werte mit den innern Verdampfungswärmen der Flüssigkeiten durchaus in keine Übereinstimmung zu bringen waren.

Es zeigte sich vielmehr eine systematische Abweichung, auf die auch schon vorher W. Voigt[6]) aufmerksam gemacht hatte, und die vor der Hand die Richtigkeit der Gleichung für ϱ bezweifeln ließ. Dieterici fand nämlich, daß die berechneten ϱ Werte stets wesentlich kleiner wurden als die tatsächlich beobachteten, und daß man, um sie in Einklang zu bringen,

$$\varrho = c.\ R\vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

setzen müsse.

---

[5]) C. Dieterici, Wiedem. Annalen 66 p. 837.

[6]) W. Voigt, Gött. Nachr. p. 261—272. 1897.

Ferner ergab die Berechnung von ϱ auf Grund dieser Formel, daß nach den damals vorliegenden Daten der Faktor c bei ein und derselben Flüssigkeit sich mit der Temperatur änderte, wenn auch in engen Grenzen, und daß er von einer Flüssigkeit zur andern verschieden sich gestaltete.

Erst bei neueren noch nicht publizierten Berechnungen der inneren Verdampfungswärmen, denen die experimentellen Beobachtungen von S. Young[7]) zu Grunde lagen, machte Dieterici die Bemerkung, daß die Formel

$$\varrho = c.\ R\vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

für Isopentan vollständig scharf zutrifft, wenn man dem Factor c einen von der Temperatur unabhängigen, der Substanz aber eigentümlichen Wert beilegt.

Diese Erscheinung veranlaßte Herrn Professor Dieterici mir die Aufgabe zu stellen, zu untersuchen, ob auch bei andern Stoffen, für die ja in neuerer Zeit reichhaltiges Beobachtungsmaterial vorliegt, dieselbe Beziehung besteht, oder mit andern Worten, ob man es hier bei Isopentan mit einer zufällig zutreffenden Übereinstimmung zu tun hat, oder ob sie allgemeine Gültigkeit besitzt.

Es entstand für mich also die Aufgabe, an möglichst differenten Stoffen und unter möglichstem Anschluß an die Beobachtungen die angegebene Gleichung zu prüfen.

---

[7]) S. Young, Zeitschr. f. physik. Chemie 29. p. 193—241. 1899.

Zu diesem Zwecke sind die Substanzen Isopentan[8]), Äther[9]), Benzol[10]), schweflige Säure[11]), Kohlensäure[12]) und Wasser[13]) herausgegriffen, — Substanzen, die so gewählt sind, daß man möglichst bis zur kritischen Temperatur hingehendes Beobachtungsmaterial umfaßt, daß die kritischen Temperaturen möglichst verschieden liegen und daß die chemische Zusammensetzung eine möglichst verschiedene ist.

Das Ergebnis der Berechnung ist, wie hier gleich vorgreifend hervorgehoben werden soll, ein überraschend schlagendes. Es hat nämlich tatsächlich der Faktor c für jede Substanz einen nur von der Natur derselben abhängigen aber von der Temperatur unabhängigen Wert.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll zunächst dieses Resultat nachgewiesen, im zweiten Teile dann die Genauigkeit der Berechnung desselben geprüft werden, während der dritte Teil die Folgerungen der Beziehung:

$$\varrho = c.\ R\vartheta\ \ln\ \frac{v_2}{v_1}$$

welche für die Theorie der Zustandsgleichung von wesentlicher Bedeutung sind, bringen wird.

---

[8]) S. Young, Zeitschrift für physik. Chemie 29 (2) p. 193—241. 1899.

[9]) Young, Journ. chem. soc. London 55 p. 486—521. 1889; 59 p. 125—139. 1891.

[10]) Ramsay & Young, Philosoph. Trans. 178 p. 57—93. 1887.

[11]) Cailletet & Mathias, Journ. de phys. 6 p. 414 bis 426. 1887.

[12]) Amagat, C. R. 114. 1093. 1322. 1892.

[13]) Ramsay & Young, Phil. Trans. 183 p. 107—130. 1892.

I.

Nachweis der Beziehung

$$\varrho = c.\ R\vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Zur näheren Erläuterung der Bedeutung der einzelnen Kolonnen innerhalb der tabellarischen Übersicht, die weiter unten den zahlenmäßigen Nachweis des Ergebnisses für den Faktor c bei den verschiedenen Stoffen bringen soll, muß noch folgendes vorausgeschickt werden:

Die erste Spalte in den Tabellen enthält die absoluten Temperaturen, die zweite die Sättigungsdrucke, welche einmal in mm Quecksilber oder auch — wie bei Kohlensäure und schwefliger Säure — in Atmosphären gemessen sind. Die nächste Rubrik zeigt die durch Differenzbildung gewonnenen Dampfspannungszunahmen in denselben Einheiten wie die vorhergehende. Die beiden kommenden mit v_1 und v_2 benannten Zahlenreihen enthalten die in Kubikzentimetern gemessenen spezifischen Volumina der Flüssigkeit bezw. des Dampfes. Die nun folgende mit r überschriebene Spalte enthält die nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$r = \vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} \quad (v_2 - v_1)$$

berechnete totale Verdampfungswärme; unter A_s steht die nach der bekannten Beziehung

$$A_s = p_s \ (v_2 — v_1)$$

berechnete äußere Arbeit, dann folgt unter ϱ die durch Differenz der beiden vorstehenden Größen gewonnene innere Verdampfungswärme.

In allen diesen Gleichungen sind die vorkommenden Größen in Kalorieen gemessen, wobei zur Umrechnung der Drucke von mm Quecksilber in $\frac{gr}{cm^2}$ das spezifische Gewicht des Quecksilbers gleich 13,596 gesetzt ist und das mechanische Wärmeäquivalent zu 427,4 $\frac{Grmet.}{Cal.}$ angenommen ist.

Die zur Berechnung der Gaskonstante R notwendigen Molekulargewichte M sind einer Tabelle aus „Landolt-Börnstein“ entnommen, einer Tabelle, der der Sauerstoff mit dem Molekulargewicht 16 als Basis dient.

Es ist pro Gramm Substanz

$$R = \frac{84500}{M} \text{ gr cm gesetzt.}$$

Ich führe nun der Reihe nach die angekündigten Tabellen an.

Isopentan C_5H_{12}

M = 72,096.

ϑ	p_s mm Hg	$\frac{dp_s}{d\vartheta}$ mm Hg	v_1 cm³	v_2 cm³	r Cal.	A_s Cal.	ϑ Cal.	c
453	22262	338.0	2,859	7,952	24,874	3,616	21,257	1,670
443	19094	300,0	555	10,73	34,560	4,965	29,594	1,697
433	16285	275,0	3775	13,71	41,363	5,869	35,493	1,704
423	13804	233.0	2495	17,15	46,715	6,542	40,172	1,702
413	11620	205.0	1540	21,10	51,023	7,000	44,023	1,701
403	9707	179,0	0720	26,10	55,135	7,419	47,715	1,704
393	8040	155,5	0035	32,35	58,801	8,116	50,684	1,703
383	6586	134,0	1,9455	39,70	61,636	7,909	53,726	1,695
373	5355	115,0	8945	49,50	64,957	8,109	56,847	1,701
353	3400	82.2	8050	77,80	70,142	8.219	61,923	1,703
333	2036	56,0	7335	128,00	74,898	8,177	66,720	1,696
313	1131	35.9	6700	223,50	79,280	7,979	71,301	1,696
293	572,6	21.3	6140	424,00	83,656	7,693	75,963	1,697

Benzol C_6H_6

M = 78,048.

ϑ	p_s mm Hg	$\frac{dp_s}{d\vartheta}$ mm Hg	v_1 cm³	v_2 cm³	r Cal.	A_s Cal.	ϱ Cal.	c
553	32782	420.0	2,215	6,024	21,840	3,971	24,169	1,724
543	28852	373,0	006	7,772	37,147	5.291	31,855	1,709
533	25329	333,0	1,887	9,635	43,800	6,250	37,549	1,700
523	22182	299,0	782	11,68	49,232	6,983	42,248	1,696
513	19352	268,0	709	14,01	53,796	7,572	46,223	1,697
503	16825	241,5	648	16,72	58,240	8,066	50,174	1,702
493	14521	218.5	598	19,93	62,813	8,467	54,346	1,724
483	12453	193,5	554	23,76	66,017	8,796	57,221	1,715
473	10650	170,0	513	28,19	68,230	9,037	59,193	1,723
463	9045	151,7	479	33,59	71,740	9,239	62.501	1,706
453	7617	133,0	448	40,20	74,270	9,389	64,881	1,705
443	6384	115,9	419	47,91	75,930	9,441	66,489	1,706
433	5300	102,5	391	57,67	79,450	9,488	69,962	1,712
423	4335	89,0	368	69,61	81,720	9,410	72,301	1,721
413	3520	76,0	344	85,16	83,686	9,385	74,310	1,711
403	2825	64,6	321	105,10	85,940	9,326	76,614	1,714
393	2238	53,9	300	131,00	87,394	9,233	78,161	1,702
383	1748	44,7	280	165,70	89,546	9,143	80,400	1,704
373	1344	36,6	261	213,20	92.036	9,061	82,975	1,711

Äther $C_4H_{10}O$

M = 74,08.

ϑ	ps mm Hg	$\frac{dps}{d\vartheta}$ mm Hg	v_1 cm³	v_2 cm³	r Cal.	A_s Cal.	ϱ Cal.	c
463	25513	407,00	2.730	6,162	20.630	2,793	17.846	1.695
458	23632	363,00	489	7,579	26.920	3,826	23.094	1.696
453	21800	336,40	343	8,815	31,374	4,488	26,886	1.678
443	18671	300,40	147	11,450	39,380	5,525	33.885	1,710
433	15778	266,70	021	14,470	45.730	6,248	39,482	1,736
423	13262	334,90	1.931	18.010	50,820	6.783	44,037	1,743
413	11051	205,80	857	22,280	55,218	7,779	48,039	1,745
403	9155	178,60	792	27,490	58,835	7.484	51,351	1.743
393	7513	154,00	735	34,090	62,290	7.732	54.558	1,742
383	6082	131,50	684	42,570	65.504	7.910	57.594	1,741
373	4855	110,50	638	53,550	68.060	8,017	60.043	1,725
363	3831	93,00	600	67,700	70.993	8,056	62,936	1,729
353	2974	77,00	562	86,600	73.524	8.045	65.479	1.731
343	2304	62,84	531	112,100	75,810	8.100	67,710	1.723
333	1734	50.62	502	147.700	78,390	8.064	70,326	1,724
323	1216	40,10	479	196,900	80,514	7,932	72,582	1.721
313	921	31,16	450	268,000	82,698	7,809	74.889	1,717
273	184,9	8,48	358	1209,000	92,706	7,103	85,603	1,731

Schweflige Säure SO_2

M = 64,06.

ϑ	ps Atm.	$\frac{dps}{d\vartheta}$ Atm.	v_1 cm³	v_2 cm³	r cal.	A_s cal.	ϑ Cal.	c
418	65,60	1,145	1.2140	3.847	29.74	4,176	25.564	1.697
413	60,00	1,060	1420	4.545	36.02	4,936	31.084	1.766
403	50.00	0,922	0450	6,212	46.42	6.246	40,174	1,793
393	41,56	0,802	0.9810	8.034	53,73	7,086	46.644	1.789
383	33,95	0.687	9350	10,020	57,89	7,457	50.333	1.795
373	27,82	0,574	8980	13.190	63,62	8.267	55,353	1,789
363	22,47	0,487	8656	16.340	66,13	8,407	57.723	1.754
353	18,09	0,419	8382	20,620	70,74	8,651	62,089	1,780
333	10,69	0,295	7940	32,250	74,71	8,130	66.580	1,749
313	6,15	0,184	7564	55,860	76.72	8,193	68.627	1,651
303	4,52	0,145	7406	74.630	78,48	8,075	70.405	1,642
293	3,24	0,112	7250	103,100	81,22	8,019	73.201	1,643
283	2,36	0,085	7110	144.900	84.35	7,878	76,472	1.648

Kohlensäure CO_2

$M = 44.$

ϑ	p_s Atm.	$\frac{dp_s}{d\vartheta}$ Atm	v_1 cm³	v_2 cm³	r Cal.	A_s Cal.	ϱ Cal.	c
303	70,7	1,60	1,672	2,994	15,49	2,260	13,230	1,698
298	63,3	1,45	1,422	4,167	28,68	4,201	24,479	1,700
293	56,3	1,30	1,308	5,262	36,41	5,382	31,028	1,715
288	50,0	1,20	1,228	6,329	42,64	6,166	36,484	1,718
283	44,2	1,10	1,168	7,518	47,79	6,785	41,005	1,731
273	34,3	0,90	1,095	10,420	55,39	7,733	47,657	1,724
263	26,76	0,77	1,042	13,700	62,01	8,171	53,839	1,728
253	19,93	0,60	1,000	18,870	65,80	8,597	57,203	1,713
248	17,12	0,54	0,983	23,100	71,85	9,144	62,706	1,722

Wasser H_2O

$M = 18{,}016.$

ϑ	p_s mm Hg	$\frac{dp_s}{d\vartheta}$ mm Hg	v_1 cm³	v_2 cm³	r in Cal.	A_s in Cal.	ϱ in Cal.	$\ln \frac{v_2}{v_1}$	c
543	41100	634,0	1,3000	36,70	387,7	46,28	341,42	3,34042	1,715
533	35059	568,3	1,2750	42,40	396,4	45,86	350,54	3,50420	1,710
523	29734	502,0	1,2516	50,30	409,6	46,39	363,21	3,69359	1,713
513	25019	440,0	1,2319	60,65	426,5	47,28	379,22	3,89656	1,729
503	20926	378,5	1,2122	73,00	434,7	47,78	366,92	4,09801	1,711
493	17390	329,4	1,1915	87,70	446,9	47,85	399,05	4,29870	1,716
483	14325	284,4	1,1734	105,20	454,5	47,40	407,10	4,49420	1,709
473	11698	243,4	1,1566	127,30	461,6	46,90	414,70	4,70097	1,700
463	9443	206,5	1,1412	155,30	468,8	46,29	422,51	4,91085	1,694
453	7564	173,4	1,1260	191,70	476,2	45,83	430,37	5,13724	1,685
443	5962	144,1	1,1124	239,20	485,4	45,33	440,07	5,37076	1,686
433	4652	118,5	1,0996	301,80	490,8	44,50	446,30	5,61481	1,673
423	3581	96,17	1,0880	385,80	497,8	43,82	453,98	5,87095	1,660
413	2718	77,06	1,0791	500,10	505,2	43,15	462,05	6,13877	1,661
403	2030	60,90	1,0678	657,20	512,2	42,37	469,83	6,42237	1,654
393	1491	47,35	1,0594	878,50	519,4	41,62	477,78	6,72049	1,649
383	1075	36,27	1,0510	1192,00	526,3	40,73	485,57	7,03364	1,643
373	760,0	27,14	1,0432	1658,00	533,6	40,06	493,54	7,37124	1,636
353	334,6	14,39	1,0289	3379,00	545,8	38,10	507,70	8,09681	1,619
333	148,8	6,924	1,0170	7653,00	561,2	36,22	524,98	8,94900	1,606
313	54,91	2,935	1,0077	19644	573,9	34,31	539,59	9,87783	1,591
293	17,39	1,060	1,0017	58720	580,1	32,48	547,62	10,97881	1,517
273	4,6000	0,330	1,0001	210000	601,5	30,71	570,79	12,25483	1,519

II.

Prüfung der Genauigkeit der Berechnung von c.

Aus den vorstehenden Tabellen ersieht man, daß der Faktor c sich fast durchweg konstant, innerhalb enger Grenzen aber um wenige Prozente schwankend ergibt. Es tritt daher die Frage auf, ob die Abweichungen von der Konstanz systematische sind, also der Faktor c nicht als völlig konstant angesehen werden kann, oder ob sie Beobachtungsfehlern in den zur Berechnung verwerteten Größen zugeschrieben werden können.

Allgemein bemerkt man erstens, daß in der unmittelbarsten Nähe der kritischen Temperatur der Faktor c größere Unregelmäßigkeiten zeigt, als bei Temperaturen, die weiter von der kritischen entfernt sind, und ferner, daß bei den Stoffen Isopentan, Benzol, Äther die Konstanz eine bessere ist, als bei den anderen Stoffen: Kohlensäure, schweflige Säure und Wasser.

Bei Beurteilung der Frage, welche Genauigkeit man überhaupt bei der durchgeführten Berechnung erwarten kann, muß man berücksichtigen, daß der Faktor c als Quotient der beiden Größen

$$\varrho = (\vartheta . \frac{dp_s}{d\vartheta} - p_s) (v_2 - v_1) \quad \text{und} \quad R\vartheta \ln \frac{v_2}{v_1}$$

gewonnen ist.

Der Fehler, der durch die Dampfdruckbeobachtungen und den Differentialquotienten der Dampfspannung bedingt ist, ist jedenfalls klein gegen den Fehler, der in der Bestimmung der Größe v_2 steckt. Denn es ist bekannt, daß gerade die Bestimmung des spezifischen Volumens des gesättigten Dampfes den größten experimentellen Schwierigkeiten begegnet.

Die Größe v_2 tritt im Nenner des Quotienten c unter dem Logarithmus auf, daher wirkt hier eine Ungenauigkeit in v_2 weniger als im Zähler, wo die Differenz $(v_2 - v_1)$ als multiplikativer Faktor vorkommt. Nun ist offenbar, daß die Differenz $(v_2 - v_1)$ aus den Beobachtungen nur mit geringer Sicherheit gewonnen werden kann, und daß in der Nähe der kritischen Temperatur, wo ihr Wert immer kleiner wird, auch die Zuverlässigkeit der Berechnung kleiner werden muß.

Betrachtet man mit Rücksicht hierauf die Tabellen, so erkennt man, daß bei Isopentan die Schwankungen des Faktors c innerhalb der Grenzen 1,695 und 1,704 mithin nur in einem Fehlerintervall von $^1/_2\,\%$ liegen; nur eine Beobachtung in nächster Nähe der kritischen Temperatur gibt den etwas mehr abweichenden Wert 1,670, der durch die zunehmende Unsicherheit in der Differenz $(v_2 - v_1)$ genügend erklärt ist.

Auch bei Benzol trifft man nur auf Abweichungen zwischen den Werten 1,696 und 1,724, also auf eine Abweichung, die wenig mehr als 1 % in dem ganzen Temperaturintervall bis zur kritischen hin ausmacht.

Ebenso zeigt Äther eine völlig genügende Konstanz von c, wenn man erwägt, daß zwischen 1,717 und 1,745 hier der Unterschied nur $1^1/_2$ % beträgt. In der Nähe der kritischen Temperatur machen sich die auch bei Isopentan hervorgetretenen größeren Unsicherheiten bemerkbar.

Bei den eben angeführten drei Stoffen tritt somit die Konstanz des Faktors c mit fast größerer Schärfe auf, als man es von vorn herein erwarten sollte, ein Zeichen für die große Exaktheit der Zahlen, die S. Young bezw. Ramsay und Young durch ihre Beobachtungen erhalten haben.

Weniger befriedigend ist die Konstanz des Faktors c bei schwefliger Säure, wo sich Schwankungen zwischen 1,795 und 1,642 herausstellen. Der Grund hierfür liegt darin, daß eine ganze Reihe der Druckangaben durch Interpollation gewonnen sind, was naturgemäß eine größere Unsicherheit auch im Differentialquotienten mit sich bringt.

Dagegen ist wiederum bei Kohlensäure, wo die von Amagat gegebenen Daten der Berechnung zu Grunde gelegt sind, die Konstanz von c als vollständig erwiesen zu bezeichnen.

Bemerkenswert ist, daß, so verschieden auch bei allen diesen Stoffen die kritischen Temperaturen und die Molekulargewichte sind, der Faktor c doch

einen für alle fast gleichen Wert besitzt, sodaß man bald vermuten könnte, er habe eine universelle Bedeutung.

Dieser Schluß wird noch dadurch bekräftigt, daß auch beim Wasser der Wert des Faktors c fast deutlich mit dem der vorhergehenden Substanzen übereinstimmt.

Was hier die Unregelmäßigkeiten von c betrifft, so liegen sie einmal in der nämlichen Ursache wie bei der Kohlensäure begründet, dann aber in der außerordentlichen Schwierigkeit der experimentellen Bestimmung von v_2, auf die Ramsay und Young ganz besonders hingewiesen haben, und die auf die Kondensation des Wasserdampfes zurückzuführen ist.

Da sich somit c bis auf einige eben besprochene aber verschwindende Inkorrektheiten konstant ergibt bei so verschiedenartigen Stoffen, bei denen die kritischen Temperaturen ganz verschieden liegen, die molekulare Zusammensetzung eine ganz verschiedene ist, so darf man wohl behaupten, daß der Nachweis für die Richtigkeit der Formel

$$\varrho = c\ R\vartheta\ \ln \frac{v_2}{v_1}$$

erbracht worden ist, und daß darin c für alle Stoffe einen nur von der Natur derselben abhängigen, aber von der Temperatur unabhängigen Wert hat.

III.

Die Folgerungen des Resultates

$$\varrho = c\ R\vartheta\ \ln \frac{v_2}{v_1}$$

zur Zustandsgleichung von van der Waals.

Die Zustandsgleichung von van der Waals lautet in der historischen Form

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

worin p, v, R, ϑ die schon erwähnten Bedeutungen haben, b als eine durch das Kernvolumen der Moleküle bestimmte Größe und $\frac{a}{v^2}$ als Kohäsionsdruck, d. h. die Größe, die die Anziehung der Moleküle der Substanz untereinander mißt, bestimmt sind, und worin ferner b und a als unabhängig von v und ϑ angesehen werden.

Diese Gleichung liefert dann

$$\frac{\delta p}{\delta \vartheta} = \frac{R}{v-b}$$

oder mit ϑ multipliziert

$$\vartheta \frac{\delta p}{\delta \vartheta} = \frac{R\vartheta}{v-b}$$

Nach der mechanischen Wärmetheorie gilt nun für die totale Verdampfungswärme

$$r = \vartheta \int_{v_1}^{v_2} \frac{\delta p}{\delta \vartheta} \, dv$$

oder, wenn wir die Gleichung v. d. Waals berücksichtigen, wird

$$r = R\vartheta \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v-b} = R\vartheta \ln \frac{v_2-b}{v_1-b}$$

Ferner gilt für die äußere Arbeit

$$A_s = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv$$

oder nach v. d. Waals ist

$$A_s = \int_{v_1}^{v_2} \frac{R\vartheta}{v-b} \, dv - \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} \, dv$$

$$A_s = R\vartheta \ln \frac{v_2-b}{v_1-b} - \left(\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \right)$$

Aus den Gleichungen für r und A_s ergibt sich für die innere Verdampfungswärme

$$\varrho = r - A_s = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

Diese Ableitung für ϱ gilt aber nur, wenn $\pi = \frac{a}{v^2}$ als unabhängig von ϑ betrachtet wird.

Wie wir sahen ergab sich durch empirische Berechnung

$$\varrho = c.\ R\vartheta\ \ln\ \frac{v_2}{v_1}$$

Folglich müßte

$$a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) = R\vartheta \ln\ \frac{v_2}{v_1}$$

sein, oder die v. d. Waals eingeführte Kohäsionskonstante a müsste werden

$$a = c.\ R\vartheta\ \frac{v_1 \cdot v_2}{v_1 - v_2}\ \ln\ \frac{v_2}{v_1}$$

oder auch $a = c.\ R\vartheta\ \dfrac{1}{s_1 - s_2}\ \ln\ \dfrac{s_1}{s_2}$

worin s_1 und s_2 die Dichten bezeichnen.

Wenn nun die v. d. Waalssche Voraussetzung — a unabhängig von der Temperatur — zutrifft und auch c als unabhängige Größe von ϑ bestimmt worden ist, so muß notwendigerweise

$$\frac{\vartheta}{(s_1 - s_2)\vartheta}\left(\ln\frac{s_1}{s_2}\right)_\vartheta = \frac{\vartheta}{(s_1 - s_2)\vartheta}\left(\ln\frac{v_2}{v_1}\right)_\vartheta = C$$

d. h. konstant sein.

Prüft man aber diese Gleichnng z. B. an Isopentan, dann zeigt sich, daß dies gewiß nicht der Fall ist.

Es findet sich:

ϑ	$s_1 - s_2$	$\ln \frac{v_2}{v_1}$	$\frac{\vartheta}{s_1 - s_2} \ln \frac{v_2}{v_1}$
323	0,5821	4,591	2548
373	0,5075	3,265	2400
423	0,3662	2,031	2228
443	0,2982	1,432	2127
453	0,2240	1,022	2066

Aus der Tabelle ersieht man, daß die von v. d. Waals eingeführte Konstante a sich mit der Temperatur ganz erheblich ändert, und daraus folgt, daß das im 1. Teil dieser Arbeit empirisch gefundene Resultat mit der Annahme, daß der Kohäsionsdruck unabhängig von ϑ sei, nicht in Einklang zu bringen ist.

Dagegen führt die Anwendung der Theorie der korrespondierenden Zustände von v. d. Waals auf die gefundene Beziehung zu bemerkenswerten Folgerungen:

Schreibt man unter Einführung der reduzierten Temperatur $\tau = \frac{\vartheta}{\vartheta_k}$

$$\varrho = c.\ R\vartheta_k\ \tau \ln \frac{v_2}{v_1}$$

so müssen darin für alle Substanzen die Werte von $\ln \frac{v_2}{v_1}$ bei gleichen reduzierten Temperaturen die gleichen sein. Dies trifft bis auf geringe Unebenheiten auch tatsächlich zu. Denn stellt man $\ln \frac{v_2}{v_1}$ in seiner Abhängigkeit von τ graphisch dar, so er-

geben sich für die verschiedenen Stoffe Kurven, die sich alle decken.

Zum Nachweis dieser Erscheinung dienen die nun folgenden Tabellen. Die kritischen Temperaturen für die verschiedenen Stoffe sind als Mittel aus den Beobachtungen derjenigen Forscher, welche im „Landolt-Börnstein“ Seite 182 verzeichnet stehen, gewonnen worden.

Isopentan.

$\vartheta_k = 464^0$ C.

ϑ	τ	$\ln \frac{v_2}{v_1}$
453	0,97	1,02296
443	0,95	1,43964
433	0,93	1,75134
423	0,91	2,03129
413	0,89	2,28192
403	0,86	2,53438
393	0,846	2,78015
383	0,825	3,01582
373	0,803	3,26303
353	0,760	3,76356
343	0,717	4,30188
313	0,674	4,89657
293	0,631	5,57102

Benzol.

$\vartheta_k = 562^0$ C.

ϑ	τ	$\ln \frac{v_2}{v_1}$
553	0,983	1,00030
543	966	1,35437
533	948	1,63572
523	930	1,87973
513	912	2,10386
503	890	2,31704
493	877	2,52309
483	859	2,72678
473	841	2,92427
463	823	3,12232
453	806	3,32368
443	788	3,51880
433	770	3,72412
423	752	3,92953
413	734	4,14888
403	717	4,37621
393	699	4,61282
383	681	4,86284
373	663	5,13070
363	645	5,41677
353	628	5,70123

Äther.

$\vartheta_k = 469^0$ C.

ϑ	τ	$\ln \frac{v_2}{v_1}$
466	0,993	0,49533
465	991	0,63565
463	987	0,81573
458	976	1,11356
453	965	1,32501
443	944	1,67392
433	923	1,96847
423	901	2,23288
413	880	2,48473
403	859	2,73046
393	837	2,97799
383	816	3,22996
373	795	3,48714
363	773	3,74507
353	752	4,01533
343	731	4,29345
333	710	4,58837
323	688	4,89132
313	667	5,21939
273	582	6,79152

Schweflige Säure.

$\vartheta_k = 430^0$ C.

ϑ	τ	$\ln \frac{v_2}{v_1}$
423	0,983	0,89759
418	972	1,15336
413	960	1,38122
403	937	1,78245
393	913	2,10234
383	890	2,37179
373	867	2,68681
363	844	2,93816
353	820	3,20275
343	797	3,45103
333	774	3,70418
323	751	3,96511
313	727	4,30202
303	704	4,61282
293	681	4,95823
283	658	5,31711

Kohlensäure.

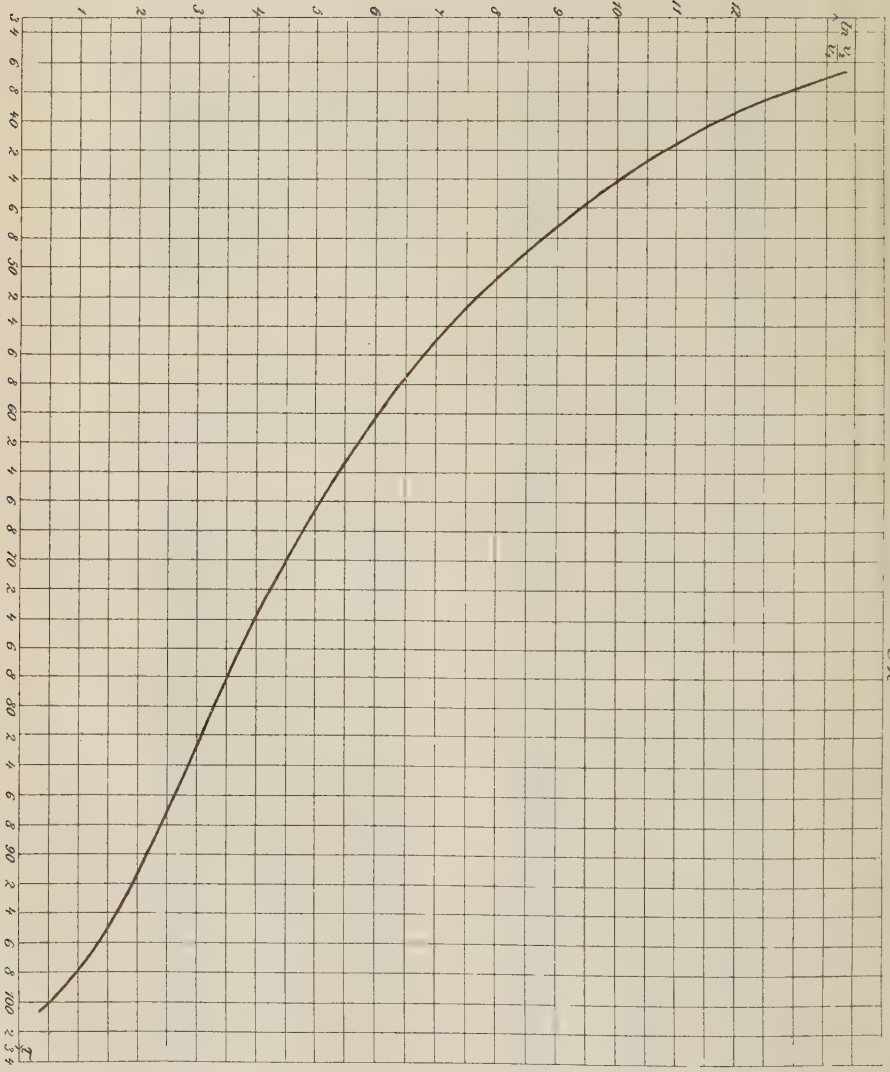
$\vartheta_k = 304{,}5^0$ C.

ϑ	τ	$\ln \frac{v_2}{v_1}$
303	0,995	0,58257
298	978	1,07512
293	962	1,39200
288	946	1,63975
283	929	1,86200
273	896	2,25298
263	863	2,57624
253	830	2,93756
248	814	3,15646

Wasser.

$\vartheta_k = 635^0$ C.

ϑ	τ	$\ln \frac{v_2}{v_1}$
543	0,855	3,34042
533	839	3,50420
523	823	3,69359
513	807	3,89656
503	792	4,09801
493	776	4,29870
483	760	4,49420
473	744	4,70097
463	729	4,91085
453	713	5,13724
443	697	5,37076
433	681	5,61481
423	666	5,87095
413	650	6,13877
403	634	6,42237
393	618	6,72049
383	603	7,03364
373	587	7,37124
353	555	8,09681
333	524	8,94900
313	492	9,87783
293	461	10,97881
273	429	12,25483



Die Kurve, welche $\ln \frac{v_2}{v_1}$ als Funktion von τ darstellt, erreicht für $\tau = 1$ oder $\vartheta = \vartheta_k$ den Wert 0, während sie für $\tau = 0$ oder $\vartheta = 0$ dem Wert ∞ zustrebt. Es ist mir nicht gelungen, genaueres über den Charakter der Kurve herauszufinden und damit eine „Aussage" zu gewinnen über die Abhängigkeit der Sättigungsvolumia von der Temperatur.

Eine weitere Aufgabe der wissenschaftlichen Forschung würde es sein, eine Gleichung aufzustellen, die die Beziehung zwischen Temperatur, v_2 und v_1, erkennen läßt. Damit würde auch die innere Verdampfungswärme ϱ als reine Temperaturfunktion gewonnen und ein wesentlicher Schritt zur Lösung des Problems der Zustandsgleichung getan sein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Dieterici für die Anregung zu dieser Arbeit und seine in liebenswürdigster Weise gewärten Ratschläge meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Gleichzeitig spreche ich Herrn Prof. Dr. Weber für die gütige Übernahme des Referats meinen verbindlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Arthur Richter, wurde am 20. März 1883 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Wilhelm Richter und seiner Ehefrau Minna, geb. Heine, zu Elsnigk in Anhalt geboren.

Meine erste Schulbildung erhielt ich in der Schule meines Heimatsdorfes, kam dann Ostern 1893 auf die Herzogliche Friedrichsrealschule zu Cöthen, die ich Ostern 1899 mit dem Einjährigen-Zeugnis verließ. Hierauf besuchte ich die Oberrealschulen zu Halberstadt und Halle, wo ich Michaelis 1902 das Zeugnis der Reife erwarb.

Alsdann bezog ich die Universität zu Halle, um Mathematik und Physik zu studieren. Ich hörte bei den Herren Professoren Dorn, Eberhardt, Gutzmer, Cantor, Vaihinger, Vollhardt, Gutzmer, Vorländer, Wangerin. In dieser Zeit machte ich die physikalischen Praktika durch. Mit dem Sommer-Semester 1906 wandte ich mich nach Rostock, wo ich die Herren Professoren Dieterici, Erhardt, Geinitz, Michaelis, Staude, Weber hörte.